

**COLOR TONER**

Patent Number: JP2000250264  
Publication date: 2000-09-14  
Inventor(s): FUKUSHIMA HAJIME; NAKANISHI HIDEO  
Applicant(s): SANYO CHEM IND LTD  
Requested Patent: ☒ JP2000250264  
Application Number: JP19990055753 19990303  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G9/087; G03G9/09; G03G9/08  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain toners which are excellent in all of a heat resistant preservable property, low-temperature fixability and hot offset transportation by composing a toner binder of a resin containing specific weight % of a hydrocarbon group having a specific value or above of carbon number and specifying the haze value to the toner binder to a specific value or below.

**SOLUTION:** The color toners consist of the toner binder A, wax B and coloring agents C and the toner binder A consists of the resin D containing 1 to 50 wt.% hydrocarbon group of  $\geq 8C$ . The haze value to the toner binder A is  $\leq 70$ . A polyester resin, styrene resin, etc., are used as the toner binder resin exclusive of the resin D. The resin D includes polyester, etc., consisting of  $\geq 8C$  hydrocarbon group-containing polyol/ $\geq 8C$  hydrocarbon group-containing carboxylic acid. The absolute value of the difference between the SP value (SPd) of the portion excluding the hydrocarbon group from the resin D and the SP value (SPa) of the toner binder A is  $\leq 2.0$ .

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-250264

(P2000-250264A)

(43) 公開日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターム(参考)

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 3 1

2 H 0 0 5

9/09

3 2 5

9/08

3 6 1

3 6 5

3 8 1

審査請求 有 請求項の数9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平11-55753

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(22) 出願日

平成11年3月3日 (1999.3.3)

(72) 発明者 福島 元

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(72) 発明者 中西 秀男

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA21 AB03 CA03

CA08 CA13 CA14 CA18 EA03

EA07 EA10

(54) 【発明の名称】 カラートナー

(57) 【要約】

【課題】 耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセッ  
ト性のいずれにも優れたカラートナーを提供する。

【解決手段】 トナーバインダー (A)、ワックス

(B)、着色剤 (C) からなるカラートナーにおいて、

(A) が炭素数8以上の炭化水素基を1~50重量%含  
有する樹脂 (D) からなり、かつ、(A) のヘイズ値が  
70以下であることを特徴とするカラートナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナーバインダー(A)、ワックス(B)、着色剤(C)からなるカラートナーにおいて、(A)が炭素数8以上の炭化水素基を1～50重量%含有する樹脂(D)からなり、かつ、(A)のヘイズ値が70以下であることを特徴とするカラートナー。

【請求項2】 トナーバインダー(A)、ワックス(B)、着色剤(C)からなるトナー材料溶液を水系媒体中に分散することにより形成された粒子からなる請求項1記載のカラートナー。

【請求項3】 該樹脂(D)から炭化水素基を除いた部分のSP値(SPd)とトナーバインダー(A)のSP値(SPa)との差(SPd-SPa)の絶対値が2.0以下である請求項1または2記載のカラートナー。

【請求項4】 該トナーバインダー(A)が、ポリエステルからなる請求項1～3のいずれか記載のカラートナー。

【請求項5】 該ワックス(B)のトナー中の含有量が、2～30重量%である請求項1～4のいずれか記載のカラートナー。

【請求項6】 該ワックス(B)が、融点が40～160℃であり、かつ融点より20℃高い温度における熔融粘度が5～1000cpsである請求項1～5のいずれか記載のカラートナー。

【請求項7】 該樹脂(D)が、炭素数8以上の炭化水素基含有ポリオールおよび／または炭素数8以上の炭化水素基含有ポリカルボン酸からなるポリエステルである請求項1～6のいずれか記載のカラートナー。

【請求項8】 該樹脂(D)が、炭素数8以上の炭化水素基含有ビニルモノマーとスチレン類とニトリル基含有モノマーからなる共重合体である請求項1～6のいずれか記載のカラートナー。

【請求項9】 該樹脂(D)が、ポリオレフィンにスチレン類とニトリル基含有モノマーからなる共重合体をグラフトせしめた共重合体である請求項1～6のいずれか記載のカラートナー。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられるカラートナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステルなどのトナーバインダーを着色剤などと共に熔融混練し、微粉碎したものが用いられている。これらの乾式トナーは紙などに現像転写された後、熱ロールを用いて加熱熔融することで定着することが行われている。その際、熱ロール温度が高すぎるとトナーが過剰に熔融し熱ロールに融着する問題(ホットオフセット)が発生する。また、熱ロール温度が低すぎるとトナーが充

分に熔融せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、複写機等の装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く(耐ホットオフセット性)、かつ定着温度が低い(低温定着性)トナーが求められている。また、トナーが保管中および装置内の雰囲気温度下でブロッキングしない耐熱保存性が必要である。とりわけフルカラー複写機、フルカラープリンターにおいては、その画像の光沢性および混色性が必要となることから、トナーはより低熔融粘度であることが必要であり、シャープメルト性のポリエステル系のトナーバインダーが用いられている。このようなトナーではホットオフセットの発生がおこりやすいことから、従来からフルカラー用の機器では、熱ロールにシリコンオイルなどを塗布することが行われている。しかしながら、熱ロールにシリコンオイルを塗布する方法は、オイルタンク、オイル塗布装置が必要であり装置が複雑、大型となる。また、熱ロールの劣化をも引き起こし、一定期間毎のメンテナンスを必要とする。さらに、コピー用紙、OHP(オーバーヘッドプロジェクター)用フィルム等にオイルが付着することが不可避であり、とりわけOHPにおいては付着オイルによる色調の悪化の問題がある。

【0003】上記問題点のうち、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性を両立させるものとして、①多官能のモノマーを用いて部分架橋せしめたポリエステルのトナーバインダーとして用いたもの(特開昭57-109825号公報)、②ウレタン変性したポリエステルのトナーバインダーとして用いたもの(特公平7-101318号公報)などが提案されている。また、フルカラー用に熱ロールへのオイル塗布量を低減するものとして、③ポリエステル微粒子とワックス微粒子を造粒したもの(特開平7-56390号公報)が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら①および②に開示されているトナーは、耐熱保存性と低温定着性の両立がまだ不十分であるとともに、フルカラー用には光沢性が発現しないため使用できるものではない。また、③に開示されているトナーは低温定着性が不十分であるとともに、オイルレス定着におけるホットオフセット性が満足できるものではない。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナー、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、かつ熱ロールへのオイル塗布を必要としない乾式トナーを開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、トナーバインダー(A)、ワックス(B)、着色剤(C)からなり、(A)が炭素数8以上の炭化水素基を1～50重量%含有する樹脂(D)からなり、かつ、(A)のヘ

イズ値が70以下であることを特徴とするカラートナーである。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳述する。トナーバインダー(A)は炭素数8以上の炭化水素基を1~50重量%含有する樹脂(D)からなり、(D)以外のトナーバインダー樹脂としては、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂などが用いられる。定着時の熔融性と得られた画像の平滑性の観点から、より好ましいのはポリエステル樹脂である。

【0007】炭素数8以上(好ましくは炭素数8~1000)の炭化水素基を1~50重量%含有する樹脂

(D)としては、炭素数8以上の炭化水素基含有ポリオールおよび/または炭素数8以上の炭化水素基含有ポリカルボン酸からなるポリエステル(a)、炭素数8以上の炭化水素基含有ビニルモノマーとスチレン類とニトリル基含有モノマーからなる共重合体(b)、ポリオレフィンにスチレン類とニトリル基含有モノマーからなる共重合体をグラフトせしめた共重合体(c)などが挙げられる。

【0008】(a)のポリエステルとしてはポリオールと、ポリカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとの重縮合物などが挙げられる。ポリオールとしてはジオール(1)および3価以上のポリオール(2)が、ポリカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとしてはジカルボン酸

(3)および3価以上のポリカルボン酸(4)およびこれらの酸無水物または低級アルキルエステルが挙げられる。ポリオール成分及びポリカルボン酸のいずれかの一部に、炭素数8以上の炭化水素基含有ポリオールまたは炭素数8以上の炭化水素基含有ポリカルボン酸を使用することにより、炭素数8以上の炭化水素基を含有させることができる。

【0009】炭素数8以上の炭化水素基含有ポリオールとしては炭素数8以上のアルキレングリコールなどであり、具体的にはオクタジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカンジオールなどが挙げられる。炭素数8以上の炭化水素基含有ポリカルボン酸としては炭素数8以上の脂肪族ジカルボン酸などであり、炭素数8以上の直鎖アルキレンジカルボン酸(アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸など)；炭素数8以上の分岐アルキレンジカルボン酸[ダイマー酸、アルケニルコハク酸(ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸など)、アルキルコハク酸(デシルコハク酸、ドデシルコハク酸、オクタデシルコハク酸など)、およびこれらの無水物など]などが挙げられる。

【0010】その他のジオール(1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,

4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジブロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)；ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド

(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール(2)としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)；トリスフェノール類(トリスフェノールPAなど)；ノボラック樹脂(フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記トリスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物；上記ノボラック樹脂のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコールおよびノボラック樹脂のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはノボラック樹脂のアルキレンオキサイド付加物である。

【0011】その他のジカルボン酸(3)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデセニルコハク酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸(4)としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、ジカルボン酸(3)または3価以上のポリカルボン酸(4)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソブтилエステルなど)を用いてもよい。

【0012】ポリオールとポリカルボン酸の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1~1/1、好ましくは1.5/1~1/1、さらに好ましくは1.3/1~



1. 02/1である。

【0013】樹脂(D)における炭素数8以上の炭化水素基の含有量は、通常1~50重量%、好ましくは2~40重量%である。50重量%を超えると耐熱保存性不良となり、1重量%未満ではホットオフセット性が不足する。

【0014】(b)は炭素数8以上の炭化水素基含有ビニルモノマーとスチレン類とニトリル基含有モノマーなどを共重合して得られる。炭化水素基含有モノマーとしては不飽和カルボン酸のアルキル(炭素数8~22)エステル[オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート]などが挙げられる。スチレン類としてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-アセトキシスチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、フェニルスチレン、ベンジルスチレンなどが挙げられる。ニトリル基含有モノマーとしては(メタ)アクリロニトリル、シアノスチレンなどが挙げられる。これらのモノマー以外に、不飽和カルボン酸のアルキル(炭素数1~7)エステル[メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートなど]、ビニルエステル系モノマー[酢酸ビニルなど]、ビニルエーテル系モノマー[ビニルメチルエーテルなど]、ハロゲン元素含有ビニル系モノマー[塩化ビニルなど]、ジエン系モノマー(ブタジエン、イソプレン等)などを併用してもよい。

【0015】(c)はポリオレフィン(c1)にスチレン類とニトリル基含有モノマーからなる共重合体をグラフトせしめた共重合体である。ポリオレフィン(1)としては、オレフィン類の重合体(c1-1)、オレフィン類の重合体の酸化物(c1-2)、オレフィン類の重合体の変性物(c1-3)オレフィン類と共重合可能な他の単量体との共重合体(c1-4)などが挙げられる。(c1-1)としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/1-ブテン共重合体、プロピレン/1-ヘキセン共重合体などが挙げられる。また、本発明においては、ポリマー構造がポリオレフィンの構造を有していれば良く、モノマーが必ずしもオレフィン構造を有している必要はない。例えば、ポリメチレン(サゾールワックス等)等も使用することができる。(c1-2)としては、上記(c1-1)の酸化物等が挙げられる。(c1-3)としては、上記(c1-1)のマレイン酸誘導体(無水マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジメチル等)付加物などが挙げられる。(c1-4)としては、不飽和カルボン酸[(メタ)アクリ

ル酸、イタコン酸、無水マレイン酸等]、不飽和カルボン酸アルキルエステル[(メタ)アクリル酸アルキル(C1~C18)エステル、マレイン酸アルキル(C1~C18)エステル等]等の単量体とオレフィン類との共重合体等が挙げられる。これらポリオレフィン(c1)のうち、好ましいものは、(c1-1)、(c1-2)、(c1-3)であり、さらに好ましくは、ポリエチレン、ポリメチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン重合体、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレン、マレイン化ポリプロピレンであり、特に好ましいものは、ポリエチレンおよびポリプロピレンである。スチレン類としてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-アセトキシスチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、フェニルスチレン、ベンジルスチレンなどが挙げられる。ニトリル基含有モノマーとしては(メタ)アクリロニトリル、シアノスチレンなどが挙げられる。これらのモノマー以外に、不飽和カルボン酸のアルキル(炭素数1~7)エステル[メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートなど]、ビニルエステル系モノマー[酢酸ビニルなど]、ビニルエーテル系モノマー[ビニルメチルエーテルなど]、ハロゲン元素含有ビニル系モノマー[塩化ビニルなど]、ジエン系モノマー(ブタジエン、イソプレン等)などを併用してもよい。

【0016】トナーバインダー(A)に用いられるポリエステル樹脂としては炭素数8以上の炭化水素基を1~50重量%含有しないポリエステル樹脂であり、前期のポリオールと、ポリカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとの重縮合物などが挙げられる。

【0017】トナーバインダー(A)に用いられるスチレン系樹脂としては、スチレン類の重合体(A1)、スチレン類とジエン類の共重合体(A2)、スチレン類とアルキル(メタ)アクリレートの共重合体(A3)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、(A1)、(A2)、スチレン類とアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートの共重合体およびそれらの併用である。(A1)を構成するスチレン類としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-アセトキシスチレンなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、スチレンおよびスチレンと他のスチレン類の併用であり、特に好ましいものはスチレンである。(A2)を構成するスチレン類としては、上記(A1)と同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。ジエン類としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、ヘキサジエンおよびオクタジエンなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、ブ

タジエン、イソブレンおよびクロロブレンであり、特に好ましいものは、ブタジエンおよびイソブレンである。

(A2)においてはスチレン類、ジエン類とともにその他の単量体を少量共重合することもできる。共重合可能なその他の単量体としては、アルキル(メタ)アクリレート[メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなど]、置換アルキル(メタ)アクリレート[ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど]、不飽和カルボン酸類およびその無水物[(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびその無水物など]、不飽和ジカルボン酸アルキルエステル類[マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジブチル、イタコン酸モノメチルなど]、不飽和ニトリル類[(メタ)アクリロニトリルなど]、ビニルエステル類[酢酸ビニルなど]、ビニルエーテル類[ブチルビニルエーテルなど]、 $\alpha$ -オレフィン[ヘキセン、オクテン、ドデセンなど]などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、アルキル(メタ)アクリレート、不飽和カルボン酸類およびその無水物、不飽和ジカルボン酸アルキルエステル類、不飽和ニトリル類であり、さらに好ましくは、C8~C24のアルキル基を有する長鎖アルキル(メタ)アクリレート、不飽和カルボン酸類およびその無水物、不飽和ジカルボン酸アルキルエステル類である。スチレン類、ジエン類と共重合可能な他の単量体の共重合比は、通常、スチレン類が60~99重量%、ジエン類が1~40重量%、その他の単量体が0~10重量%であり、好ましくは、スチレン類が70~95重量%、ジエン類が5~30重量%、その他の単量体が0~5重量%である。

【0018】トナーバインダー(A)に用いられるウレタン樹脂としては、ポリオールとポリイソシアネート(A3)の重付加物などが挙げられる。ポリオールとしては前記のジオール(1)および3価以上のポリオール(2)などが挙げられる。ポリイソシアネート(A3)としては、炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)6~20の芳香族ポリイソシアネート、炭素数2~18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数8~15の芳香脂肪族ポリイソシアネートおよびこれらのポリイソシアネートの変性物(ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など)およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。上記芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、1,3-および/または1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-および/または2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、2,

4'-および/または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、粗製MDI[粗製ジアミノフェニルメタン[ホルムアルデヒドと芳香族アミン(アニリン)またはその混合物との縮合生成物;ジアミノジフェニルメタンと少量(たとえば5~20重量%)の3官能以上のポリアミンとの混合物]のホスゲン化物:ポリアリルポリイソシアネート(PAPI)]、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、m-およびp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネートなどが挙げられる。上記脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエートなどの脂肪族ポリイソシアネートなどが挙げられる。上記脂環式ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート、2,5-および/または2,6-ノルボルナジイソシアネートなどが挙げられる。上記芳香脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート(XDI)、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)などが挙げられる。また、上記ポリイソシアネートの変性物には、変性MDI(ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、トリヒドロカルビルホスフェート変性MDIなど)、ウレタン変性TDIなどのポリイソシアネートの変性物およびこれらの2種以上の混合物[たとえば変性MDIとウレタン変性TDI(イソシアネート含有プレポリマー)との併用]が含まれる。これらのうちで好ましいものは6~15の芳香族ポリイソシアネート、炭素数4~12の脂肪族ポリイソシアネート、および炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネートであり、とくに好ましいものはTDI、MDI、HDI、水添MDI、およびIPDIである。

【0019】トナーバインダー(A)に用いられるエポキシ樹脂としては、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)とエピクロロヒドリンとの付加縮合物などが挙げられる。

【0020】樹脂(D)から炭化水素基を除いた部分の

SP値 (SPd) とトナーバインダー (A) のSP値 (SPa) との差 (SPd-SPa) の絶対値は通常  $2.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  以下、好ましくは  $1.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  以下である。なお、SP値は公知の Fedors 法で算出できる。

【0021】トナーバインダー (A) における樹脂 (D) の含有量は、通常1~100重量%、好ましくは1~80重量%である。

【0022】トナー中のトナーバインダー (A) の含有量は通常45~96重量%であり、好ましくは65~95重量%である。

【0023】本発明において、ヘイズ値は該トナーバインダーをフィルム状にしたものをヘイズメータにより測定したものである。ヘイズ値は、70以下が好ましく、より好ましくは50以下である。ヘイズ値が70を超えるとOHPにおいて鮮明な画像が得られない。

【0024】ワックス (B) としては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス (ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど)；長鎖炭化水素 (パラフィンワックス、サゾールワックスなど)；カルボニル基含有ワックス (カルナバワックス、モンタンワックス、ジステアリルケトンなど) などが挙げられる。本発明のワックスの融点は、通常40~160℃であり、好ましくは50~120℃、さらに好ましくは60~90℃である。また、ワックスの溶融粘度は、融点より20℃高い温度での測定値として、5~1000cpsが好ましく、さらに好ましくは10~100cpsである。トナー中のワックス (B) の含有量は通常2~30重量%であり、好ましくは3~25重量%である。

【0025】本発明の着色剤 (C) としては公知の染料、顔料および磁性粉を用いることができる。具体的には、カーボンブラック、スーダンブラックSM、ファーストイエローG、ベンジジンイエロー、ビグメントイエロー、インドファーストオレンジ、イルガシンレッド、バラニトアニリンレッド、トルイジンレッド、カーミンFB、ビグメントオレンジR、レーキレッド2G、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチルバイオレットBレーキ、フタロシアニンブルー、ビグメントブルー、ブリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、カヤセットYG、オラゾールブラウンB、オイルピンクOP、マグネタイト、鉄黒などが挙げられる。トナー中の着色剤 (C) の含有量は通常2~15重量%、好ましくは3~10重量%である。

【0026】本発明の乾式トナーにおいては、さらに、荷電制御剤および流動化剤を使用することもできる。荷電制御剤としては、公知のものすなわち、ニグロシン染料、4級アンモニウム塩化合物、4級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、サリチル酸金属塩、スルホン酸基含有ポリマー、含フッ素系ポリマー、ハロゲン置換芳香環含有ポリマーなどが挙げられる。荷電制御

剤の含有量は通常0~5重量%である。流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末など公知のものを用いることができる。流動化剤の含有量は通常0~5重量%である。

【0027】本発明のトナーバインダー (A) の製造方法を例示する。ポリエステルは、ポリカルボン酸とポリオールとを、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150~280℃に加熱し、脱水縮合することによって得られる。反応末期の反応速度を向上させるために減圧にすることも有効である。炭化水素基含有ポリオールおよび/または炭化水素基含有ポリカルボン酸からなるポリエステル (a) は前記のポリエステルと同様の方法で製造できる。炭化水素基含有ビニルモノマーとスチレン類とニトリル基含有モノマーからなる共重合体 (b) は、構成モノマーを公知のラジカル開始剤により共重合して得られる。ラジカル開始剤としては、アゾ系開始剤 (アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリルなど) およびパーオキサイド系開始剤 (ベンゾイルパーオキサイド、*tert*-ブチルパーベンゾエート、ジ*tert*-ブチルパーオキサイド、ジ*tert*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレートなど) などが挙げられる。重合方法としては、溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合など公知の重合方法が使用できる。溶液重合の際に用いる溶剤としては、芳香族溶剤 (トルエン、キシレンなど)；ケトン系溶剤 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど)；ハロゲン系溶剤 (ジクロロエタンなど)；およびアミド系溶剤 (ジメチルホルムアミドなど) などが使用できる。溶剤を用いた場合は、重合後、常圧および減圧下に溶剤を溜去する。懸濁重合によって得る場合は、炭酸カルシウム、リン酸カルシウムなどの無機系の分散剤またはポリビニルアルコール、メチル化セルロースなどの有機系分散剤を用いて水中で重合することができる。重合温度は、使用するラジカル開始剤およびトナーバインダーの分子量によって選択されるが、通常5~200℃、好ましくは50~170℃である。重合時間は、通常1~48時間、好ましくは2~24時間である。ポリオレフィンにスチレン類とニトリル基含有モノマーからなる共重合体をグラフトせしめた共重合体 (c) は、例えばまず、ポリオレフィンをトルエン、キシレン等の溶剤に溶解または分散させ、100℃~200℃に加熱した後、スチレン類とニトリル基含有モノマーの混合物をパーオキサイド系開始剤 (ベンゾイルパーオキサイド、ジターシャリーブチルパーオキサイド、ターシャリーブチルパーオキシドベンゾエート等) とともに滴下重合後、溶剤を溜去することにより本発明の樹脂組成物が得られる。

【0028】カラートナーは以下の①、②の方法などで製造することができる。

①混練粉碎法



トナー材料を乾式ブレンドした後、熔融混練され、その後、ジェットミルなどを用いて微粉碎し、さらに風力分級して、カラートナーを得る方法

②分散造粒法（例えば 特開平9-15902号公報に記載の方法）

トナー材料をトナーバインダーが可溶な溶剤に溶解分散後、攪拌下トナーバインダーの貧溶媒（例えば水）に分散させ、次いで溶剤を溜去しトナー粒子を形成させ、冷却後に、固液分離、乾燥して、カラートナーを得る方法。これらのうち好ましいものは、②分散造粒法であり、特に分散相となる貧溶媒が水系媒体である分散造粒法が好ましい。水系媒体中での分散造粒法で用いられる、予めトナーバインダーを溶解する溶剤としては、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトンなどが挙げられる。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。分散剤としては、水溶性高分子（ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロースなど）、無機粉末（炭酸カルシウム粉末、リン酸カルシウム粉末、シリカ微粉末など）および界面活性剤（ラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムなど）など公知のものが使用できる。分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、硬化反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

装置 : 東洋曹達製 HLC-802A  
 カラム : TSK GEL GMH6 2本 (東洋曹達製)  
 測定温度 : 25℃  
 試料溶液 : 0.25重量%のテトラヒドロフラン溶液  
 溶液注入量 : 200μl  
 検出装置 : 屈折率検出器

なお、分子量校正曲線は標準ポリスチレンを用いて作成した。

### 3. ヘイズ値

トナーバインダーを加熱溶融して厚み0.2mmのフィルムにしたものを、JIS K7105に準拠しヘイズメーターにて測定。

装置：日本電色工業製 NDH-300A

(トナーバインダーの合成)

#### 【0032】実施例1

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物354部、イソフタル酸166部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応し、ポリエステル(1)を得た。ポリエステル(1)の重量平均分子量は8,000、Tgは57℃、SP値は11.4であった。ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物418部、水素添加ビスフェノールA86部、無水ドデセニルコハク酸193部およびテレフタル酸132

\*【0029】本発明のカラートナーは必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト、マグネタイト、および樹脂（アクリル樹脂、シリコン樹脂など）により表面をコーティングしたフェライトなどのキャリア粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。また、キャリア粒子のかわりに帯電ブレードなどの部材と摩擦し、電氣的潜像を形成することもできる。次いで、公知の熱ロール定着方法、フラッシュ定着方法などにより支持体（紙、ポリエステルフィルムなど）に定着して記録材料とされる。

【0030】以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

#### 【0031】

【実施例】実施例および比較例で得られたトナー及びトナーバインダーの性質の測定法を次に示す。

##### 1. ガラス転移点(Tg)

ASTM D3418-82に規定の方法(DSC法)。

装置：セイコー電子工業(株)製 DSC20, SSC/580

##### 2. 分子量

THF可溶分をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定。GPCによる分子量測定の条件は以下の通りである。

部をジブチルチンオキサイド2部を触媒として重縮合し、樹脂(D1)を得た。樹脂(D1)の重量平均分子量は12,000、Tgは65℃、無水ドデセニルコハク酸部分の炭化水素基を除いたSP値は11.0であった。ポリエステル(1)500部と樹脂(D1)500部を粉体混合した後、二軸混練機((株)池貝製 PCM-30)で混練し、トナーバインダー(1)を得た。(1)のヘイズ値は23であった。

#### 40 【0033】実施例2

温度計および攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン646部を入れ窒素置換後、スチレン746部、アクリロニトリル140部、ステアリルメタクリレート154部、ジブチルチンオキサイド15.5部およびキシレン118部の混合溶液を170℃で3時間で滴下し、さらにこの温度で30分間保持した。次いで脱溶剤を行い、樹脂(D2)を得た。樹脂(D2)の重量平均分子量は10,000、Tg60℃、ステアリルメタクリレート部分の炭化水素基を除いたSP値は11.0であった。ポリエステル(1)800部と樹脂



(D2) 200部を粉体混合した後、二軸混練機(株)池貝製 PCM-30)で混練し、トナーバインダー(2)を得た。(2)のヘイズ値は36であった。

#### 【0034】実施例3

温度計および攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン535部、低分子量ポリエチレン(三洋化成工業(株)製 サンワックス151P)222部を入れ充分溶解し、窒素置換後、スチレン850部、アクリロニトリル100部、アクリル酸ブチル50部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド40.5部およびキシレン118部の混合溶液を170℃で3時間で滴下し、さらにこの温度で30分間保持した。次いで脱溶剤を行い、樹脂(D3)を得た。樹脂(D3)の重量平均分子量は18,000、Tg64℃、低分子量ポリエチレン部分の炭化水素基を除いたSP値は10.8であった。ポリエステル(1)800部と樹脂(D3)200部を粉体混合した後、二軸混練機(株)池貝製 PCM-30)で混練し、トナーバインダー(3)を得た。(3)のヘイズ値は43であった。

#### 【0035】比較例1

ポリエステル(1)を比較トナーバインダー(1)とした。

(トナーの作成)ビーカー内に前記のトナーバインダー(1)100部を酢酸エチル240部に溶解し、トリメ\*

\*チロールプロパントリベヘネート(融点58℃、熔融粘度24cps)10部、シアニンブルーKRO(山陽色素製)4部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。ビーカー内にイオン交換水706部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液(日本化学工業(株)製スーパータイト10)294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで50℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、粒径d50が6μmのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部にコロイダルシリカ(アエロジルR972:日本アエロジル製)0.5部をサンプルミルにて混合して、本発明のトナー(1)を得た。トナーバインダー(2)、(3)および比較トナーバインダー(1)も同様の方法でトナーを作成し、それぞれトナー(2)、トナー(3)、比較トナー(1)を得た。評価結果を表1に示す。

評価例1、2および比較評価例1

#### 【0036】

#### 【表1】

トナーNo	GLOSS	HOT	OHP発色性
実施例1	135℃	200℃	鮮明な青
実施例2	135℃	180℃	鮮明な青
実施例3	140℃	190℃	鮮明な青
比較例1	150℃	160℃	くすんだ青

#### 【0037】[評価方法]

##### ①光沢発現温度(GLOSS)

市販カラー複写機(CLC-1;キヤノン製)の定着装置からオイル供給装置を取り除き、定着ロール上のオイルを除去した改造機を用いて定着評価した。定着画像の60°光沢が10%以上となる定着ロール温度をもって光沢発現温度とした。

##### ②ホットオフセット発生温度(HOT)

上記GLOSSと同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

##### ③OHP発色性

上記GLOSSと同様にOHPフィルムに定着し、発色性を目視により判定した。

#### 【0038】

【発明の効果】本発明のカラートナーは以下の効果を奏する。

1. 耐熱保存性に優れ、かつ、低温定着性と耐ホットオフセット性のいずれにも優れる。
3. 光沢性に優れ、かつ耐ホットオフセット性が優れるため、定着ロールにオイル塗布をする必要がない。
4. 透明性が高く、色調に優れる。